

09-18-01

CA 41754

Express Mail No.: EL 501 641 675 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Application of: Yahata et al.

#3

Application No.: 09/876,953

Group Art Unit: 1754

Filed: June 8, 2001

Examiner: To Be Assigned

For: Method And Apparatus For
Converting Both Halogens In
Organic Halides And Organic
Compounds To Inorganic Substances

Attorney Docket No.: 5890-005

**TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY
OF FOREIGN PRIORITY APPLICATION**

RECEIVED
SEP 19 2001
TC 1700

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

Applicant submits herewith a certified copy of Japanese Patent Application
No. 171753/2000 filed on June 8, 2000, priority benefits of which have been claimed under
35 U.S.C. §119 for the above-identified application.

Respectfully submitted,

Dated: September 17, 2001

Victor N. Balancia 31,231
Victor N. Balancia (Reg. No.)

PENNIE & EDMONDS LLP
1155 Avenue of the Americas
New York, New York 10036
(212) 790-9090

Enclosure



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

09-876953

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 6月 8日

出願番号
Application Number:

特願2000-171753

出願人
Applicant(s):

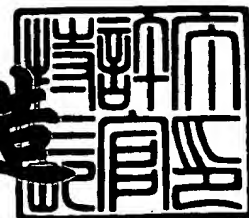
森川産業株式会社
科学技術振興事業団

RECEIVED
SEP 19 2001
TC 1700

2001年 6月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3055690

【書類名】 特許願

【整理番号】 001281

【提出日】 平成12年 6月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 8/18
B01J 19/00

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県更埴市大字鋳物師屋 1 5 0 森川産業株式会社内

 【氏名】 矢幡 胤昭

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県更埴市大字鋳物師屋 1 5 0 森川産業株式会社内

 【氏名】 土屋 雄二

【発明者】

 【住所又は居所】 長野県更埴市大字鋳物師屋 1 5 0 森川産業株式会社内

 【氏名】 鳥羽 雅彦

【特許出願人】

 【識別番号】 391066814

 【氏名又は名称】 森川産業株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

 【識別番号】 100089705

 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2
0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 社本 一夫

 【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

【識別番号】 100071124

【弁理士】

【氏名又は名称】 今井 庄亮

【選任した代理人】

【識別番号】 100076691

【弁理士】

【氏名又は名称】 増井 忠武

【選任した代理人】

【識別番号】 100075236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗田 忠彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100075270

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100092015

【弁理士】

【氏名又は名称】 桜井 周矩

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機ハロゲン化物のハロゲンおよび有機化合物を無機の物質に変換処理する方法およびそのための装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機ハロゲン化物、および有機ハロゲン化物と有機化合物とを含む被処理物を、ガス化または霧化して、温度 4 0 0 ℃～7 0 0 ℃に加熱された酸化カルシウム、酸化バリウムまたはこれらの混合物と接触反応させ、有機ハロゲン化物のハロゲンをカルシウムおよび／またはバリウムのハロゲン化物に変換する方法において、接触反応域内で、酸化カルシウムおよび／または酸化バリウム粒子を、移動床として連続的に被処理物と向流的に接触反応させるように移動させると共に、有機ハロゲン化物と前記酸化物との反応生成物であるハロゲン化物を連続的に接触反応域外に排出させるための攪拌移動装置を反応塔に設けることを特徴とする方法。

【請求項 2】 有機ハロゲン化物、および有機ハロゲン化物と有機化合物とを含む被処理物をガス化または霧化して、温度 4 0 0 ℃～7 0 0 ℃に加熱された酸化カルシウム、酸化バリウムまたはこれらの混合物と接触反応させ、有機ハロゲン化物のハロゲンをカルシウムおよび／またはバリウムのハロゲン化物に変換する装置において、

a) 有機ハロゲン化物、および有機ハロゲン化物と有機化合物とを含む被処理物をガス化または霧化する装置、

b) カルシウムおよび／またはバリウムの酸化物粒子を温度 4 0 0 ℃～7 0 0 ℃に加熱制御する加熱装置、

c) カルシウムおよび／またはバリウムの酸化物粒子を連続的に供給する装置、並びに

d) 前記ガス化または霧化装置から供給される有機ハロゲン化物、および有機ハロゲン化物と有機化合物とを含む被処理物の供給部と、前記酸化物粒子を移動床として連続的に前記被処理物と向流的に接触反応させ、有機ハロゲン化物のハロゲンをカルシウムおよび／またはバリウムのハロゲン化物に交換する前記加熱装置により加熱される反応部と、前記生成するカルシウムおよび／またはバリウ

ムのハロゲン化物を連続的に反応系外に排出させる攪拌移動装置とを備えた反応塔を持つことを特徴とする装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機ハロゲン化物を含有する被処理物を、毒性の強いダイオキシンを発生させることなく、有機化合物を含まない毒性のない無機化合物にまで変換処理する方法およびその方法を実施するための装置に関する。

【0002】

【従来技術】

揮発性の有機ハロゲン化物はオゾン層破壊の問題を発生させ、非揮発性のものは土壌および地下水等の環境汚染の原因物質となり、また有機ハロゲン化物を含むものを焼却処分をする際には、該焼却施設から毒性の強いダイオキシン類を発生させる場合があり、これらのダイオキシン類は人体に残留し、また母乳から乳児への影響も推測されており、人の健康などに大きな影響を与えることから社会的に大きな問題となっている。

【0003】

一方、現在使用禁止になったとはいえ、毒性の強いPCBは大部分が処分できずに保管されたままになっているし、フロンはオゾン層破壊物質であるということで製造中止になっているが現在でも使用又は禁止されたままのものが多量に存在する。また、ハロゲンを含む有機化合物は、前記問題があるものの有用な特性を有しているので、例えばフッ素を含むフロンは冷媒、消火剤、洗浄剤等に用いられているし、塩素を含むものもトリクレン、塩化メチレン、パークレン等洗浄剤として用いられ、更に殆どの医薬品、農薬、殺虫剤等には塩素が含まれている。

【0004】

従って、これらの物質はコントロールができる状態で使用され、使用済み乃至代替物ができて不要になったら、これらを無害なものに変換することが重要であるが、そのための有効な方法乃至該方法を実施する装置が見出されていないとい

うのが現状である。

【0005】

前記のような状況の中で、PCB類やダイオキシン類を微生物を用いて分解する技術、および超臨界水反応などを用いて化学的に分解処理する技術等が提案され、更に有機ハロゲン化物、およびこれらを発生させる可能性のあるものを焼却処理する装置においては、焼却炉そのものをダイオキシンを発生させないものにする改良技術が研究、提案されてきている。しかしながら、これら提案されてきたものは比較的取り扱いが難しいことや装置が高価であったり、複雑である等の問題があった。

【0006】

また、特開平9-187645号公報では、長期間保管されたままになっているPCBや使用済の未処理のまま保管されているトリクレン、トリクロロエタン等の有害な有機塩素化合物を処理する方法として、酸化カルシウム、酸化バリウム又はそれらの混合酸化物と空气中又は不活性ガス中で400～650℃で反応させることにより、有機塩素化合物中の塩素（有機塩素化合物の処理が一番難しい。）を塩化カルシウムまたは塩化バリウムに変化させることから成る有害有機塩素化合物を脱塩素反応によって無害化する方法が提案されているが、あくまでもガラス反応器スケールの反応論的なものであり実用性からはほど遠い。また、脱塩素後に残留する有機物や、例えば50Kv・A以下の変圧器では変圧器油としてPCBと鉱物油の混合物が使用されているために、前記提案の処理では、脱塩素処理後の残留ガス中の有機物を連続的に処理することができない。

【0007】

更に、特願平11-46800号には、有機ハロゲン化物、および有機ハロゲン化合物と有機化合物とを含む被処理物を無機の物質に変換処理する方法および装置において、被処理物をガス化または霧化し、温度400℃～700℃に加熱された酸化カルシウム、酸化バリウムまたはこれらの混合物と接触反応させ有機ハロゲン化物のハロゲンをカルシウムおよび／またはバリウムのハロゲン化物に変換する際に、酸化カルシウムおよび／または酸化バリウム粒子を移動床として連続的に被処理物と向流的に接触反応させ、生成する有機ハロゲン化物からのハロ

ゲンと前記酸化物との反応生成物であるハロゲン化物を連続的に前記接触反応域外に排出させると共に、前記接触反応後の残留ガスをセラミック担体に保持された白金またはパラジウム触媒と200℃～500℃で接触させて残留非ハロゲン化有機化合物を燃焼処理しているが、この方法および装置を更に改良して、酸化カルシウムおよび／または酸化バリウム粒子を連続的に移動させてより効果的に被処理物と接触反応させることにより、排ガス処理用の触媒処理手段を設ける必要のない、装置構成を一層より簡素化することの必要性があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、前記接触反応後のガスを更に処理することなしに直接大気中へ放出しても問題のない、実用的な有機ハロゲン化物、および有機ハロゲン化物と有機化合物とを含む被処理物を、毒性の強いダイオキシンを発生させることなく、毒性のない無機化合物にまで変換処理する方法および装置を開発し、提供するためのものである。

【0009】

また、本発明においては、前記課題を如何にして解決するかを検討の中で、前記公知の文献に記載の酸化カルシウム、酸化バリウム又はそれらの混合酸化物を用いる処理方法においては、被処理物中に硫黄などの化合物があっても、前記酸化物によって硫黄も脱ハロゲンの処理に平行して除去可能であることが分った。

【0010】

【課題を解決するための手段】

現在、有機ハロゲン化合物は環境汚染物質として多くの化合物が製造、使用停止になっているが、それは製造されたものの始末が重要な課題であるためである。そこで、本発明は、かかる有機ハロゲン化合物の安定化処理を対象としているものである。

【0011】

従来は、有機ハロゲン化合物を熱分解、触媒分解等により一旦分解して発生した塩酸ガスを中和する方法が用いられていたが、本発明は、酸化カルシウムを用いて直接脱塩素化を行うもので、従来法の副生する塩酸ガスによる装置の腐蝕を

防止し、且つ工程を単純化させたものである。

【 0 0 1 2 】

即ち、本発明においては、有機ハロゲン化合物に有機化合物等の不純物が混入していても、 $400^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ に加熱されている酸化カルシウム反応塔を通過する際に炭酸ガスと水蒸気に分解するものであるので、その際に生ずる排ガスを浄化するための触媒燃焼装置を付設する必要なしに有機ハロゲン化合物を無害なハロゲンの塩化物に変換できる。

【 0 0 1 3 】

特に、本発明においては、有機ハロゲン化合物の酸化カルシウムによる分解反応後には反応生成物としてハロゲン化カルシウムが生ずる。ハロゲン化カルシウムの内、フッ化カルシウム以外は融点が高い。例えば、酸化カルシウムが有機塩素化合物と反応して塩化カルシウムが生成すると、塩化カルシウムの融点が高いため未反応の酸化カルシウムと融着し、塊が成長して固化体となり、その反応塔からの排出が困難になる。そこで、反応塔中に攪拌移動装置を設けない場合には、この反応生成物が固化体を形成し、その固化体を反応塔底部のロータリーバルブから受けポットへ排出することが不可能になる。

【 0 0 1 4 】

本発明においては、反応塔中に攪拌移動装置を取り付けることにより、そのスクレーリボンの回転により固化体が破碎され、受けポットへの排出が容易になる。その結果、本発明を実用化するためには安定化した連続反応処理が必要であるが、反応塔に攪拌移動装置を取り付けることにより固化体の成長を防止し、且つ塩化カルシウムの排出を容易にして連続反応処理が可能になった。これは、先般、特願平 1 1 - 4 6 8 0 0 号に関する実験を続けていたところ、反応塔に攪拌移動装置を付加することにより、効果的に被処理物を処理することができ、且つ被処理物の連続処理が可能になった。

【 0 0 1 5 】

また、本発明においては、約 $400\sim 700^{\circ}\text{C}$ に加熱した酸化カルシウムの反応塔に空気と被処理物を接触通過させると CO_2 と H_2O に分解するので、前記特願平 1 1 - 4 6 8 0 0 号に設けられたような触媒燃焼装置は付加する必要はなか

った。

【 0 0 1 6 】

【本発明の実施の態様】

本発明を詳細に説明する。図 1 は、本発明の方法を実施するための一具体的な装置の全体図である。

【 0 0 1 7 】

有機ハロゲン化物を含有する被処理物は、被処理物の沸点が低い場合には適当な気化手段によりガス化し、または沸点が高い場合には噴霧手段により霧状にして供給部 6 からミキサー 9 に供給される。一方、空気は、コンプレッサー 7 によりに加圧され、定圧空気を供給するバッファータンク 8 を介して圧力を 0. 1 ～ 0. 5 M P a に調整されてミキサーに供給される。ミキサー中で、前記被処理物は、キャリアとしての空気と混合されて被処理物の濃度が調節された混合物とされ、必要により設けた気化器 1 0 を介して反応塔 1 に供給される。混合物の濃度は、被処理物の化学的組成、沸点などの物理的特性により調節する必要があるが、一般的には 4 容量% ～ 1 0 容量% で運転することができる。

【 0 0 1 8 】

反応塔 1 は、底部には、生成するカルシウム塩化物、バリウム塩化物またはこれらの混合物を排出する開口および外部と遮断しながら前記反応生成物を排出する装置（図の場合にはモータにより回転するロータリーバルブによる粒子排出装置）、および前記被処理物と空気との混合物の供給部（図の場合には 2 カ所）を備えた逆円錐状部を有する。また、反応塔は、頂部には、カルシウム、バリウムの酸化物またはこれらの酸化物の混合物の粒子供給装置（該装置は前記粒子排出装置と同様の構成でよい）、および接触反応後の排ガスを反応塔 1 からバグフィルター 1 2 を経てブロアーにより大気中に放出する排出装置を有する。前記酸化物の粒子は、反応塔 1 中で移動床を形成しつつ被処理物と向流的に接触しながら連続的に反応する。すなわち、反応塔 1 は移動床式反応装置を構成している。また、反応塔 1 には、温度制御用の適当な加熱装置、例えば蒸気加熱器、電気炉的ヒーター等が取り付けられている。

【 0 0 1 9 】

反応塔 1 への酸化カルシウムおよび／または酸化バリウム粒子の連続的供給は、前記粒子を貯留するホッパー 2 から輸送パイプ 3 中に設けられたスクリーコンベヤにより反応塔 1 の頂部の、制御しながら前記粒子を供給する粒子供給器、例えばメタリング供給器まで搬送して行うことができる。前記酸化物の粒子は、被処理物の化学組成、沸点などの物理的特性により、最適な粒径があるが、平均粒径 0.4 ～ 4.5 mm の範囲であることが好ましいが、これより小さな粒径のものでも使用可能である。

【 0 0 2 0 】

酸化カルシウムを反応塔に供給するのに、輸送パイプ内にスクリーが設けられ、その回転により酸化カルシウム等を反応塔の頂部に供給するが、その際、輸送パイプ内で粒状の酸化ナトリウムはスクリーにより一部破碎され、この破碎された微粉末の酸化カルシウムは空気に同伴されて配管内に堆積するので、バグフィルター 12 で捕集することが必要である。

【 0 0 2 1 】

被処理物を反応塔で処理するには、COMP（コンプレッサー）の圧縮空気で被処理物を反応塔に押し込み、ブロアー 13 で吸引して装置内を減圧にして有害物の漏洩を防止する。酸化カルシウムを反応塔に供給するには、輸送パイプ内にスクリーが設けられ、その回転により酸化カルシウム等を反応塔に供給する。

【 0 0 2 2 】

【実施例】

（実施例 1）

被処理物の有機塩素化合物としてトリクレンを使用した場合を示す。反応塔 1 に酸化カルシウムタンク 2 よりスクリーコンベヤを用いて平均粒径 0.4 ～ 4.5 mm の酸化カルシウムを供給する。電気炉 5 を 650℃ に加熱し、反応塔が一定温度に到達したら前記トリクレンを供給器 6 から反応塔に供給する。コンプレッサー 7 より空気を送り込みバッファータンク（調節器）8 を用いて空気の圧力を 0.1 MPa に調節して前記トリクレンと空気をミキサー 9 を用いて、トリクレンの濃度が 6% になるよう調節して、プレヒーター（気化器）10 で予備加熱して反応塔 1 に導入した。

【0023】

反応塔1中で酸化カルシウムは、被処理物であるトリクレンに対して向流的に下方に移動しつつ移動床を形成して接触反応し、トリクレンの塩素は塩化カルシウムに変換され、反応塔1の下部に設けられた塩化物（カルシウムの塩化物）の排出装置であるロータリーV（バルブ）により受けポット4に塩化カルシウムを送り込む。塩素を除去したいトリクレンは反応塔中で水と炭酸ガスに完全に变化した。変化後のガスはバグフィルターを経て大気中に放出され、その際の放出圧力はブロアー13を用いて調整された。

【0024】

（実施例2）

実施例1と同様にして、酸化カルシウムをタンク1から輸送パイプ3を用いて反応塔に充填し、反応塔を電気炉5で加熱する。この電気炉は、上、中、下に分割され、それぞれ独立して反応塔内を下降する移動層の温度を加熱制御する。TCEを供給器6よりミキサー9に供給し、空気をコンプレッサー（COMP）7よりミキサーに供給して両者を混合後、気化器10で混合物中のTCEを気化し、反応塔底部から反応塔に導入する。

【0025】

ミキサーへの空気流量を200リットル/min.、トリクロロエチレン（TCE）流量を15.1ミリリットル（ml）/min.に調整し、ミキサー中で混合後反応塔の底部に供給し、反応塔の頂部から酸化カルシウムを供給して反応塔低部からの排出量を0.35Kg/5min.（塩化カルシウムと酸化カルシウムの混合物総量8.37Kg/120min.）に調整し、電気炉で反応塔を加熱して脱塩素化反応を行ってTCEの分解率を測定した。この測定は120分間連続して行った。その結果を第1表に示す。

【0026】

この表の最上部カラムの左側は電気炉内の上中下の温度を示し、反応開始0分後とは、初期の設定温度647（上）、660（中）、682（下）℃を示す。左側カラム2段目以下は10分間隔における温度変化を示す。中央カラムはTCE分解前の濃度（ppm）を示し、S14より採取したもので初期濃度は1.8

3.2×10^4 p p mであった。右側のカラムは反応塔で反応後のガス分析結果を示す。10分間隔にS 1 5よりガス試料を採取して、ガスクロマトグラフ及びガスマススペクトルを用いて分析した。T C Eの分解後濃度（p p m）は2. 8 p p m以下であり、副生成物のパークロロエチレン（P C E）は2. 5 p p mを示した。この値はいずれも環境規制値50 p p mを下回る結果であった。

【0027】

【表 1】

表 1 トリクロロエチレンの酸化カルシウムによる分解反応

空気流量 200L/min

TCE 量 15.142ml/min(総量 1817ml/120min) 生石灰排出量 0.35kg/5min(総量 8.37kg/120min)

攪拌回転数 9.2rpm

	層内部 上 温度(°C)	層内部 中 温度(°C)	層内部 下 温度(°C)	TCE 分解前 濃度(ppm)	TCE 分解後 濃度(ppm)	TCE 分解率 (%)	TCE 濃度 (ppm)
反応開始 0分後	647	660	582	1.832 × 10 ⁴			
10分後	650	687	677		0.260 (GC)	99.999	N.D. (GC)
20分後	664	701	707				
30分後	642	703	715		0.971 (GC) N.D. (GCMS)	99.995 100.000	N.D. (GC) N.D. (GCMS)
40分後	649	705	721		1.977 (GC)	99.989	N.D. (GC)
50分後	659	709	726				
60分後	661	711	728		2.218 (GC)	99.988	N.D. (GC)
70分後	661	713	730		2.771 (GCMS)	99.985	0.741 (GCMS)
80分後	663	715	733		1.913 (GC)	99.990	1.956 (GC)
90分後	661	716	735		1.332 (GC)	99.993	2.267 (GC)
100分後	664	721	737		1.304 (GC)	99.993	3.414 (GC)
110分後	663	720	735		1.245 (GC)	99.993	2.320 (GC)
120分後	663	719	737		1.684 (GC) 2.136 (GCMS)	99.991 99.988	0.065 (GC) 2.506 (GCMS)

【0028】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明では、反応塔内に攪拌移動装置を設けて、カルシウム、バリウムの酸化物またはこれらの酸化物の混合物を連続的に被処理物と向流

的に移動させつつ接触反応させる脱ハロゲン化処理と前記処理後の有機ハロゲン化物を含む被処理物を高い効率で、毒性のない無機化合物にまで変換処理することができる、という優れた効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の方法を実施するための一具体的な装置の全体図

【符号の説明】

- | | | |
|------------|--------------------|------------------|
| 1 反応塔 | 2 酸化カルシウム等の粒子用ホッパー | |
| 3 輸送パイプ | 4 塩化カルシウム等の受けポット | |
| 5 電気炉 | 6 被処理物供給器 | 7 コンプレッサー (COMP) |
| 8 バッファータンク | 9 被処理物と空気のミキサー | |
| 10 気化器 | 12 バックフィルター | |
| 13 ブロワー | 14 及び 15 分析試料採取口 | |
| 16 攪拌移動装置 | | |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機ハロゲン化物を含有する被処理物を、毒性の強いダイオキシンを発生させることなく、有機化合物を含まない毒性のない無機化合物にまで変換処理する方法およびその方法を実施するための装置。

【解決手段】 接触反応域内で、酸化カルシウムおよび／または酸化バリウム粒子を、移動床として連続的に被処理物と向流的に接触反応させるように移動させると共に、有機ハロゲン化物と前記酸化物との反応生成物であるハロゲン化物を連続的に接触反応域外に排出させるための攪拌移動装置を反応塔に設ける。

【選択図】 図 1

特 2 0 0 0 - 1 7 1 7 5 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 9 1 0 6 6 8 1 4]

1. 変更年月日	1 9 9 1 年 1 2 月 6 日
[変更理由]	新規登録
住 所	長野県更埴市大字鋳物師屋 1 5 0
氏 名	森川産業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団